

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09286910 A**(43) Date of publication of application: **04 . 11 . 97**

(51) Int. Cl

**C08L 69/00**  
**C08K 5/521**  
**C08L 51/04**  
**C08L 55/02**  
**C08L 67/02**  
**C08L101/00**

(21) Application number: **08102440**(22) Date of filing: **24 . 04 . 96**(71) Applicant: **TEIJIN CHEM LTD**

(72) Inventor: **TANABE SEIICHI**  
**IMANAKA YOSHIHIKO**

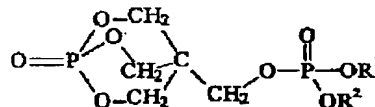
(54) **FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN**  
**COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

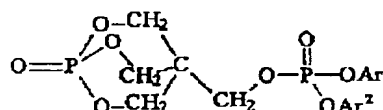
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition incorporated with a specific bicyclic phosphoric ester, with no fuming and volatilization of a flame retardant during its kneading and molding process, excellent in heat resistance, and useful for e.g. OA equipment.

SOLUTION: This flame-retardant resin composition is obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a resin composition composed of (i) 50-100wt.% of a polycarbonate resin and (ii) 50-0wt.% of other thermoplastic resin (s) (pref. styrene-based resin and/or polyester resin, esp. a rubber-modified styrene-based resin) with (B) 1-30 pts.wt. of a bicyclic phosphoric ester compound of formula I ( $R^1$  and  $R^2$  are each a 1-10C alkyl, phenyl or an alkylphenyl bearing one to three 1-5C alkyls) [pref. a compound of formula II ( $Ar^1$  and  $Ar^2$  are each phenyl or an alkylphenyl bearing one to three 1-5C alkyls)].



I



II

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-286910

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	LPN		C 0 8 L 69/00	LPN
C 0 8 K 5/521	KCB		C 0 8 K 5/521	KCB
C 0 8 L 51/04	LKY		C 0 8 L 51/04	LKY
55/02	LMF		55/02	LMF
67/02	LPE		67/02	LPE
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-102440

(22)出願日 平成8年(1996)4月24日

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 田辺 誠一

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(72)発明者 今中 嘉彦

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

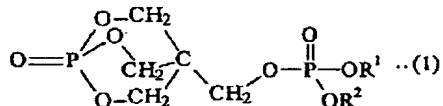
## (54)【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

## (57)【要約】

【課題】 本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は燃焼時や成形加工時等にハロゲン化水素等の揮発成分を発生せず、また高い難燃性、耐熱性を有する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示されるビスクロリン酸エステル化合物を1～30重量部を含有してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【化1】

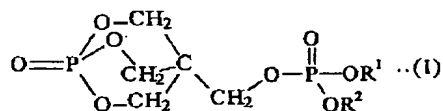


[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に炭素原子1～10個を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はフェニル基又は炭素数1～5個のアルキル基を1～3個有するアルキルフェニル基を表す。]

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリカーボネート樹脂 50～100 重量%、(B) ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂 50～0 重量%からなる樹脂組成物 100 重量部に対して (C) 下記一般式 (1) で示されるビスクロリン酸エステル化合物を 1～30 重量部含有してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【化 1】



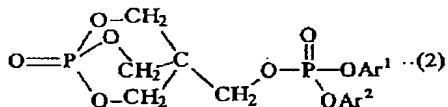
【式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  はそれぞれ独立に炭素原子 1～10 個を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はフェニル基又は炭素数 1～5 個のアルキル基を 1～3 個有するアルキルフェニル基を表す。】

【請求項 2】 ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂がスチレン系樹脂またはポリエステル樹脂から選ばれた 1 つ以上の熱可塑性樹脂である請求項 1 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】 スチレン系樹脂がゴム変性スチレン系樹脂である請求項 2 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】 ビシクロリン酸エステル化合物が下記一般式 (2) で示される請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

## 【化 2】



【式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  はフェニル基又は炭素数 1～5 個のアルキル基を 1～3 個有するアルキルフェニル基を表す。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非ハロゲン系難燃剤を使用し、耐熱性に優れた熱可塑性の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、成形性に優れることに加え、耐衝撃性等が優れている。熱可塑性樹脂の中でも特に、ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネートと ABS 樹脂などのゴム変性樹脂やポリエステル樹脂のブレンド組成物は、優れた機械特性と耐熱性に優れ、コンピューターやワープロ等の OA 機器、電気製品のハウジング材や自動車用部品などに幅広く利用されている。しかしながら、安全上のためこれらの樹脂には高度な難燃性が要求されることが多い。これらポリカーボネート系樹脂の難燃化の最も一般的な方法は、ポリカーボネート系

樹脂に難燃剤を配合することである。例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムに代表される無機系難燃剤やデカブロモジフェニルオキシドに代表されるハロゲン系難燃剤が広く用いられている。

【0003】しかしながらこれら無機系難燃剤を使用し、十分な難燃性を得るためには多量に添加する必要があり、樹脂の機械特性等の悪化を引き起こす。一方ハロゲン系の難燃剤は無機系難燃剤と比較して低配合量で難燃効果が得られ、樹脂の機械的強度への影響が比較的小さいなどの特徴があるが、配合樹脂が燃焼時または成形時等に強熱にさらされた場合、ハロゲン化水素等の有毒なガスや煙を発生する問題や、成形加工機械の腐食現象の懸念が指摘されている。

【0004】このような問題を解決するために、リン酸エステル等のリン系難燃剤の開発が近年急速に進められるようになった。例えば、トリフェニルフォスフェート、クレジルフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート等は工業的に広く用いられている。しかし、従来使用されているこのような添加剤は、成形加工時熱をかけた際に発煙、揮発を起し、ガスによって成形品の充填不良、ヒケを起したり、また金型内にトラップされたガスが凝縮して成形品表面に付着し、成形品や金型キャビティの表面を汚したり、難燃剤がブリードして外観不良を起こす等、成形加工性と製品外観に問題があった。そこで特公平 2-18336 号公報には揮発性の低い有機リン化合物として縮合リン酸エステルが開示されている。しかしながらこれら縮合リン酸エステルは、トリフェニルフォスフェート等より熱特性は優れるものの、熱変形温度等の樹脂物性を著しく低下させるという欠点がある。

【0005】また難燃剤の添加による樹脂の難燃化は、樹脂と難燃剤との相溶性の問題、また樹脂と難燃剤の相互作用で樹脂の分解を促進し、樹脂の耐熱性の低下や樹脂の着色等の問題を引き起こすことが往々にしてある。それ故、特定の難燃剤を用いた任意の樹脂の難燃化において、その難燃効果や樹脂の物性を予測するのは難しく、難燃剤による樹脂の実用的な難燃化を困難にしている。

【0006】難燃剤の中でも、ビスクロリン酸エステルのごとき特定の骨格構造を有する難燃剤を、ポリエステル繊維やポリフェニレンエーテル樹脂等のごく限られた用途に用いることが提案されている（米国特許 3944633 号公報、欧州特許 0116200 号公報）。しかしながらポリカーボネート系樹脂への適用性については、全く触れられてなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の問題点を解決し、燃焼時又は混練成形時にハロゲン化水素等の有毒ガスの発生がなく、また混練成形時に難燃剤が発煙、揮発することで生じる金型汚染等の問題がな

い高度な難燃性及び耐熱性を有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

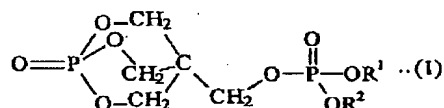
#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリカーボネート樹脂もしくはポリカーボネート樹脂とポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂のブレンド組成物に、特定のビスクロリン酸エステル添加することにより、混練成形時に難燃剤の発煙、揮発がなく、しかも耐熱性に優れた難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物を得ることが出来ることを見だし本発明に至った。

【0009】すなわち本発明は、(A)ポリカーボネート樹脂50～100重量%、(B)ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂50～0重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して(C)下記一般式(1)で示されるビスクロリン酸エステル化合物を1～30重量部含有してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。

#### 【0010】

#### 【化3】



【0011】[式中、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立に炭素原子1～10個を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はフェニル基又は炭素数1～5個のアルキル基を1～3個有するアルキルフェニル基を表す。]

以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる

(A)ポリカーボネート樹脂は、2価のフェノールとホスゲンまたは炭酸ジエステル等のカーボネート前駆体の反応により製造される。2価のフェノールとしては、ビスフェノール類が好ましく、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAと記す)が好ましい。また、ビスフェノールAの一部または、全部を他の2価フェノール化合物で置換してもよい。ビスフェノールA以外の2価フェノール化合物は、例えば、ヒドロキノン、4,4-ジヒドロキシフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等の化合物である。これらの2価フェノールのホモポリマー、または2種以上のコポリマーあるいは、これらのブレンド品であつてもよい。

【0012】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステル、ハロホルメート等が挙げ

られ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。上記二価フェノールとカーボネート前駆体を反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当り、三官能以上の多官能性芳香族化合物を少量共重合してもよく、必要に応じて適当な分子量調節剤、分岐剤、触媒等も用いてもよい。

【0013】かかるポリカーボネート樹脂の分子量は、粘度平均分子量で表して10,000～50,000が適当であり、15,000～30,000が好ましい。粘度平均分子量が10,000未満のポリカーボネート樹脂では、得られる成形品の強度が十分でなく、粘度平均分子量が50,000を越えるポリカーボネート樹脂では、薄肉部の成形性が劣るようになる。本発明でいう粘度平均分子量(M)は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度( $\eta_{sp}$ )を次式に挿入して求めたものである。

$$\begin{aligned} \text{【0014】} \quad \eta_{sp}/C &= [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C \\ [\eta] &= 1.23 \times 10^{-4} M^{0.63} \end{aligned}$$

(但し $[\eta]$ は極限粘度であり、Cはポリマー濃度で0.7である。)

ポリカーボネート樹脂を製造する手段を簡単に説明する。カーボネート前駆体としてホスゲンを用いる溶液法では、通常酸結合剤及び有機溶媒の存在下で反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物又はピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレンやクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノールやp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いるのが望ましい。反応温度は通常0～40℃、反応時間は数分～5時間、反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。

【0015】カーボネート前駆体として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応(溶融法)では、不活性ガスの存在下に所定量の二価フェノールを炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌し、生成するアルコール又はフェノール類を留出させる。反応温度は生成するアルコール又はフェノール類の沸点等により異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコール又はフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また、反応を促進するためにエステル交換反応用触媒を用いることができる。このエステル交換反応に用いる炭酸ジエステルとしては例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられる。これらのうち特にジフェニルカー

ボネートが好ましい。

【0016】本発明に用いられる(B)ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、一般的にはポリカーボネート樹脂に配合されて、その機械特性を改良し得るものであれば特に限定されないが、特にポリエステル樹脂及びスチレン系樹脂が好ましい。ポリエステル樹脂の例としてはポリアルキレンテレフタレートが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート等を挙げること

【0017】かかるポリエチレンテレフタレートは通常、テレフタル酸あるいはその誘導体と、エチレングリコールあるいはその誘導体とから重縮合反応により得られる樹脂であるが、本発明の目的を損なわない範囲で、他のジカルボン酸、グリコールを10モル%以下共重合することが可能である。

【0018】共重合可能なジカルボン酸としては、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2,5-ジクロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、4,4-スチルベンジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ビス安息香酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4-ジフェノキシエタンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などを挙げること

【0019】共重合可能なグリコールとしては、1,4-ブタンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、トランス-またはシス-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジオール、p-キシレンジオール、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)などを挙げることができる。これら共重合可能なグリコールは単独でも、2種類以上を混合しても用いる事ができる。

【0020】また本発明で使用するポリブチレンテレフタレートは通常、テレフタル酸あるいはその誘導体と、1,4-ブタンジオールあるいはその誘導体とから重縮合反応により得られる樹脂であるが、本発明の目的を損なわない範囲で、他のジカルボン酸、グリコールを10

モル%以下共重合することが可能である。

【0021】共重合可能なジカルボン酸としては、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2,5-ジクロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、4,4-スチルベンジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ビス安息香酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4-ジフェノキシエタンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などを挙げることができる。これら共重合可能なジカルボン酸は単独でも、2種類以上混合しても用いる事ができる。

【0022】共重合可能なグリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、トランス-またはシス-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジオール、p-キシレンジオール、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)などを挙げることができる。これら共重合可能なグリコールは単独でも、2種類以上を混合しても用いる事ができる。

【0023】スチレン系樹脂としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の重合体を主成分とするスチレン系樹脂が挙げられる。特に好ましいのは、上記スチレン系樹脂をゴム状重合体で変性したゴム変性スチレン系樹脂である。ゴム変性スチレン系樹脂とはビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。またその重合方法も一段で重合しても、多段で重合してもよい。

【0024】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。特に好ましいのはABS樹脂である。

【0025】このABS樹脂を形成するジエン系ゴム成分としては例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体等のガラス転移点 $10^{\circ}\text{C}$

以下のゴムが用いられ、その割合はABS樹脂成分中5～80重量%であるのが好ましい。ジエン系ゴム成分にグラフトされるシアン化ビニル化合物としては例えばアクリルニトリルやメタアクリルニトリル等を挙げることができ、このシアン化ビニル化合物のABS樹脂成分中の含有割合は50～5重量%が好ましい。また、ジエン系ゴム成分にグラフトされる芳香族ビニル化合物としては例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、核置換スチレンを挙げることができ、この芳香族ビニル化合物の含有割合はABS樹脂成分中50～95重量%が好ましい。更にメチル(メタ)アクリレート、エチルアクリレート、無水マレイン酸、N置換マレイミド等を混合して用いることができる。

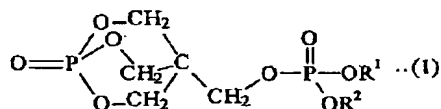
【0026】また本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には上記のポリエステル樹脂またはスチレン系樹脂以外にも例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン等の重合体であるポリオレフィン系樹脂を少量配合することができる。

【0027】ポリカーボネート樹脂とポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂の割合は、必要とする機械的強度、剛性、成形加工性、耐熱性に応じて決められ、ポリカーボネート樹脂が50～100重量%、ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂が50～0重量%である。好ましくはポリカーボネート樹脂が60～100重量%、ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂が40～0重量%であり、さらに好ましくは、ポリカーボネート樹脂が70～100重量%、ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂が30～0重量%である。

【0028】本発明に用いられる(C)ビスクロリン酸エステル化合物は下記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物である。

【0029】

【化4】



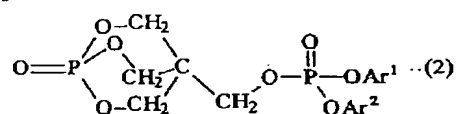
【0030】具体的には、上記一般式(1)における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立にメチル、エチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ブチル、ネオペンチル、シクロヘキシル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、フェニル、2-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-エチルフェニル、4-エチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、2-*n*-ブチルフェニル、4-*n*-ブチルフェニル、2-イソブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、2-*t*-ブチルフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2-ネオペンチルフェニル、4-ネオペンチルフェニル、2、4-ジメチルフェニル、2、6-ジメチルフェニル、2、4-ジ-*t*-ブチルフェニル、2、6-ジ-*t*-ブチルフェニル、2、4-ジ-*t*-ブチル-2-メチルフェニル、2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル、2、4、6-トリメチルフェニル、2、4、6-トリ-*t*-ブチルフェニル、2、4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル、2、6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニルである。最も好ましくは、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ が共にフェニル基である。

ル、4-*t*-ブチル-2-メチルフェニル、2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル、2、4、6-トリメチルフェニル、2、4、6-トリ-*t*-ブチルフェニル、2、4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル、2、6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル、4-*t*-ブチル-2、6-ジメチルフェニル、2-*t*-ブチル-4、6-ジメチルフェニル等が挙げられる。これらビスクロリン酸エステル系化合物は単独でも、2種類以上組み合わせても用いることができる。

【0031】ビスクロリン酸エステル化合物の好ましい例として、下記一般式(2)

【0032】

【化5】



【0033】[式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ はフェニル基又は炭素数1～5個のアルキル基を1～3個有するアルキルフェニル基を表す。]が挙げられ、さらに好ましくは、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ が共にフェニル、2-メチルフェニル、2-エチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、2-*t*-ブチルフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2、4-ジメチルフェニル、2、6-ジメチルフェニル、2、4-ジ-*t*-ブチルフェニル、2、6-ジ-*t*-ブチルフェニル、4-*t*-ブチル-2-メチルフェニル、2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル、2、4、6-トリメチルフェニル、2、4、6-トリ-*t*-ブチルフェニル、2、4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル、2、6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニルである。最も好ましくは、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ が共にフェニル基である。

【0034】この(C)ビスクロリン酸エステル化合物は、例えばジクロロメタン等の適当な溶媒中4-ヒドロキシメチル-1-オキソ-2、6、7-トリオキサー-1-フォスファビスクロ[2.2.2]オクタンと適当なクロロフォスフェート誘導体の等モル量をピリジン等の塩基存在下、反応させることによって製造される。

【0035】(C)ビスクロリン酸エステル化合物の添加量は、必要な難燃性のレベルに応じて決められるが、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物100重量部に対し、1～30重量部であることが必要である。ビスクロリン酸エステル化合物の添加量が1重量部未満では必要な難燃効果が発揮されず、30重量部を超えると樹脂の機械的強度を低下させる。好ましくは、1～25重量部の範囲であり、特に好ましい範囲は、3～20重量部の範囲である。

【0036】さらに(C)ビスクロリン酸エステル化合物

物に併用して、滴下防止剤を用いると効果的である。滴下防止剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等のパーフルオロアルカンポリマー、シリコンゴム、ガラス繊維、カーボン繊維等が挙げられ、ポリテトラフルオロエチレンが好ましく、さらに好ましくはフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンである。

【0037】このフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンはASTM規格においてタイプIIIに分類されているものである。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、UL規格の垂直燃焼テストにおいて試験片の燃焼テスト時に熔融滴下防止性能を有しており、かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、一層の難燃効果を与えるものである。かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、例えば三井・デュボンフロロケミカル(株)よりテフロン6Jとして、又はダイキン化学工業(株)よりポリフロンとして市販されており容易に入手できる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの配合量は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物100重量部中0.1~1重量部の含有量が好ましい。0.1重量部未満では十分な熔融滴下防止性能が得られ難く、1重量部を超えると外観が悪化するようになる。

【0038】また難燃剤の効果を増大させるために難燃助剤を用いることができる。難燃助剤の例としてはモリブデン化合物、アンチモン化合物等を挙げることができ、特に好ましいのはアンチモン酸ナトリウム、三酸化アンチモンである。

【0039】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、前記各成分を混練することによって得ることができる。混練方法としては、押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどを用いる方法がある。好ましい方法としては押出機を用いる方法であり、押出機としては単軸押出機、二軸押出機などがある。上記、混練方法を用いて各種成分を混練するに際し、全成分を一括して混練してもよく、一部の成分を先に混練し、残りの成分を一括または分割して添加混練してもよい。

【0040】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、射出成形、真空成形、異形押出、インジェクションプレス、発泡成形、ブロー成形などによって各種成形品を成形することができる。上記、各種成形法によって得られた成形品は、その優れた性質を利用して、自動車分野の各種部品、家電製品の各種部品、ハウジング、雑貨、OA機器関連分野の各種部品、およびハウジング、シャーシー、フィルムなどに利用することができる。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各実施例及び比較例の物性評価は、射出成形された試験片を用いて以下の条件で行った。

【0042】(1)耐熱性

ASTM D648に準拠して、荷重たわみ温度(以下HDTと称する。)を測定した。

【0043】(2)燃焼性

酸素指数(以下OIと称する。)はASTM 2863-70に従い測定した。またUL-94はUL規格94垂直燃焼試験方法に基づき、厚さ1.57mmの試験片を用いて行いランク付けをした。

【0044】(3)発煙量

難燃性ポリカーボネート樹脂組成物をバージする際の射出成形機のノズル部から発生する発煙量を目視で観察した。

【0045】尚、各実施例及び比較例に使用するポリカーボネート樹脂、ビニル系熱可塑性樹脂及び添加剤は以下のものを使用し、表中の各記号は以下の通りである。

【0046】(1)ポリカーボネート樹脂

PC:パンライトL-1225[帝人化成(株)製、粘度平均分子量22,500]

(2)ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂

ABS:ABS樹脂サンタックUT-61[三井東圧化学(株)製]

PET:PET樹脂TR8580[帝人(株)製]

(3)難燃剤

BPPE:一般式(2)で $Ar^1$ 、 $Ar^2$ が共にフェニル基であるビスクロリン酸エステル

TPP:トリフェニールホスフェート[大八化学(株)製TPP]

PX-200:縮合型リン酸エステル[大八化学(株)製PX-200]

(4)ドリップ防止剤

PTFE:ポリフロンF-201L[ダイキン工業(株)製]

【0047】[実施例1、比較例1~3]表1記載の各成分を、表1記載の配合割合(重量%または重量部)で混合後、シリンダー温度280℃に設定した径30mmφの単軸押出機を用いてペレットとした。得られたペレットを乾燥後、温度280℃に設定した3オンスの射出成形機により、金型温度80℃で成形し、各試験片を得た。評価結果は表1に示す通りである。

【0048】

【表1】

11

12

		単位	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成	(A) PC	重量部	100	100	100	100
	(C) BPPE	重量部	5.3	—	—	—
	TPP	"	—	5.3	8.3	—
	P含有量(%)	%	0.75	0.48	0.75	—
物性	HDT	℃	122	112	100	137
	OI	%	30.3	29.5	30.5	26.5
	発煙量(目視)		殆ど無し	多い	多い	殆ど無し

【0049】[実施例2、比較例4]表2記載の各成分を表2記載の配合割合(重量%または重量部)で混合後、シリンダー温度240℃に設定した径30mmφの二軸押出機を用いてペレットとした。得られたペレットを乾燥後、温度250℃に設定した3オンスの射出成形機により、金型温度60℃で成形し、各試験片を得た。評価結果は表2に示す通りである。

【0050】[実施例3、比較例5]表2記載の各成分\*

\*を表2記載の配合割合(重量%または重量部)で混合後、シリンダー温度280℃に設定した径30mmφの二軸押出機を用いてペレットとした。得られたペレットを乾燥後、温度270℃に設定した3オンスの射出成形機により、金型温度70℃で成形し、各試験片を得た。評価結果は表2に示す通りである。

【0051】

【表2】

		単位	実施例 2	実施例 3	比較例 4	比較例 5
組成	(A) PC	重量%	80	60	80	60
	(B) ABS	重量%	20	—	20	—
	PET	"	—	40	—	40
	(A)と(B)の合計量	重量部	100	100	100	100
	(C) BPPE	重量部	5.7	12	—	—
	TPP	"	—	—	7.0	—
	PX-200	"	—	—	—	12
物性	PTFE	重量部	0.32	0.24	0.32	0.24
	HDT	℃	104	110	94	83
	UL-94		V-0	V-0	V-0	V-0
	発煙量(目視)		殆ど無し	殆ど無し	多い	殆ど無し

【0052】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は難燃性が良好であるばかりか、難燃剤の揮発、ブリード等の問題が無く、かつ耐熱性に優れており、機械※

※部品、自動車部品、電気部品等として有用である。また本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物はハロゲン含有化合物を含んでおらず、燃焼時や成形加工時等にハロゲン化水素等の有害ガス発生の懸念がない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C08L 101/00

識別記号

LTA

庁内整理番号

FI

C08L 101/00

技術表示箇所

LTA